

⑤1

Int. Cl. 2:

A 62 D 3/00

①9

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 29 08 736 A 1

①1

Offenlegungsschrift 29 08 736

②1

Aktenzeichen:

P 29 08 736.3

②2

Anmeldetag:

6. 3. 79

④3

Offenlegungstag:

27. 9. 79

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

20. 3. 78 V.St.v.Amerika 888230

⑤4

Bezeichnung:

Mittel und Verfahren zum Unschädlichmachen von verschütteten Mineralsäuren

⑦1

Anmelder:

J. T. Baker, Chemical Co., Phillipsburgh, N.J. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.;
Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder:

Seidenberger, James W., Royersford; Michelotti, Francis W., Easton;
Pa. (V.St.A.)

DE 29 08 736 A 1

1. Mittel zum Unschädlichmachen und Beseitigen von verschütteten Mineralsäuren, enthaltend etwa 55 bis 99 Gew.-% eines wasserlöslichen Polyethyleniminpolymers oder eines Alkanolamins als nichtflüchtige organische Aminoskomponente, etwa 0 bis 45 Gew.-% Wasser, etwa 0,01 bis 2 Gew.-% eines pH-Indikators mit einem Farbumschlag im pH-Bereich von 4,0 bis 10,0, etwa 0 bis 10 Gew.-% gelöstes Gas, etwa 0,2 bis 3 Gew.-% eines unter sauren oder neutralen Bedingungen schäumenden Tensids und etwa 0 bis 1 Gew.-% eines Färbemittels.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es weniger als etwa 0,08 Gew.-% schädliche Metall- oder Metallionenverunreinigungen enthält.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminoskomponente ein Polyethyleniminpolymer, das Tensid ein Natriumsalz eines ethoxylierten und sulfatierten Laurylalkohols, das gelöste Gas Kohlendioxid und der pH-Indikator Bromthymolblau sind.
4. Gemisch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile in folgenden Gewichtsprozentmengen vorhanden sind:

909839 / 0724

5. Verfahren zum Unschädlichmachen und Beseitigen von verschütteter Mineralsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man verschüttete Mineralsäure mit einem Mittel einer der Ansprüche 1 bis 4 in Kontakt bringt und die dabei entstehende Schlämme beseitigt, nachdem der Farbumschlag des pH-Indikators in der Schlämme anzeigt, daß die Schlämme einen im wesentlichen ungefährlichen pH-Wert erreicht hat.

Unsere Nr. 22 291

Pr/br

J.T. Baker Chemical Company
Phillipsburg, N.J., V.St.A.

Mittel und Verfahren zum Unschädlichmachen von
verschütteten Mineralsäuren

Die Erfindung betrifft ein Mittel und ein Verfahren zur Verwendung desselben zum Unschädlichmachen und Beseitigen von verschütteten Mineralsäuren.

Die Eigenschaften von Mineralsäuren sind derart, daß diese Säuren ernste und schmerzhaft Verbrennungen auf der Haut oder den Augen, die damit in Berührung kommen, verursachen können. Außerdem entwickeln verschüttete konzentrierte Mineralsäuren reizende und gefährliche Dämpfe, die außerdem zu schädlichen Ergebnissen führen können. Verschüttete konzentrierte Mineralsäuren dürfen deshalb Luft und Wasser nicht verunreinigen.

Im allgemeinen ist mit der Reaktion von konzentrierten Mineralsäuren mit Wasser und/oder den meisten Neutralisierungsmitteln die Entwicklung von viel Wärme verbunden und wird somit vermieden.

Deshalb besteht ein Bedarf für ein Mittel zum Unschädlichmachen und Beseitigen von verschütteten Säuren einschließlich Mineralsäuren auf relativ sichere Weise und zu einem Preis, der nicht unerschwinglich teuer ist.

In jüngerer Zeit wurde ein Mittel zum Unschädlichmachen und Beseitigen von verschütteten Säuren entwickelt (vgl. US-PS 3 994 821). Während ein solches Mittel weite Anerkennung und eine Verwendung in einem weiten Bogen von Umständen fand, unter denen verschüttete Säuren auftreten können, gibt es gewisse Umstände und Bedingungen, wo die Verwendung eines solchen Mittels zum Unschädlichmachen von Verschüttungen nicht erwünscht ist oder zur Entwicklung unannehmbarer Bedingungen führen kann. Eine solche Bedingung, wo das vorstehend beschriebene Mittel zum Unschädlichmachen von Verschüttungen im allgemeinen nicht angewendet werden würde, würde die Industrie zur Herstellung von elektronischen Einrichtungen sein, insbesondere wo Halbleiter oder Halbleitermaterialien hergestellt werden. Die Gegenwart gewisser Metall- oder Metallionenverunreinigungen verändern die halbleitenden Eigenschaften von Halbleitern. Beispielsweise dringen Natrium- oder Kaliumionenverunreinigungen, die die Germanium- oder Siliciooberflächen von Halbleitermaterialien berühren, in die Gitterstruktur des Materials ein, wodurch die Kontrolle über die Leitfähigkeit des Materials verlorenggeht und sogar die Halbleiterfähigkeit zerstört werden kann. Außerdem ist in staubfreien Räumen (clean rooms) die Gegenwart von Metall- oder Metallionenverunreinigungen im allgemeinen zu vermeiden.

Somit besteht ein dringender Bedarf für Mittel zum Unschädlichmachen und Beseitigen von verschütteten Säuren in solchen Umgebungen, wie die Industrie zur Herstellung von elektronischen Einrichtungen und in staubfreien Räumen. Außerdem sollte mit einem solchen Mittel das angestrebte Unschädlichmachen und Beseitigen von Säuren

der nicht unerschwinglich teuer ist.

Es wurde nun gefunden, daß ein flüssiges Mittel aus einer nichtflüchtigen organischen Aminverbindung, einem schaumbildenden Tensid und einer pH-Indikatorfarbe, das außerdem Wasser, gelöstes Gas und Färbemittel enthalten kann, besonders zum Unschädlichmachen und Beseitigen von verschütteten Säuren geeignet ist. Ein solches Mittel ist im wesentlichen frei von Metall- oder Metallionenverunreinigungen.

Durch die Erfindung wird eine einfache sichere und gesteuerte Methode zum Neutralisieren von verschütteten Säuren in Umgebungen geschaffen, wo Verunreinigungen durch von außen kommende Metallionen toleriert oder nicht toleriert werden können. Das erfindungsgemäße Merkmal des pH-Farbindikators schafft außerdem eine nützliche positive visuelle Maßnahme, um zu bestimmen, wann genügend Neutralisationsmittel zur Erzielung einer vollständigen Neutralisation des Säurematerials angewandt und mit der verschütteten Säure vermischt worden ist.

Die Erfindung betrifft somit ein Mittel zum Unschädlichmachen und Beseitigen von verschütteten Mineralsäuren, enthaltend etwa 55 bis 99 Gew.-% eines wasserlöslichen Polyethyleniminpolymers oder eines Alkanolamins als nichtflüchtige organische Aminkomponente, etwa 0 bis 45 Gew.-% Wasser, etwa 0,01 bis 2 Gew.-% eines pH-Indikators mit einem Farbumschlag im pH-Bereich von 4,0 bis 10,0, etwa 0 bis 10 Gew.-% gelöstes Gas, etwa 0,2 bis 3 Gew.-% eines unter sauren oder neutralen Bedingungen schäumenden Tensids und etwa 0 bis 1 Gew.-% eines Färbemittels.

Die für die erfindungsgemäßen Zwecke geeigneten nicht-flüchtigen organischen Amine sind wasserlösliche Polyethyleniminpolymere oder Alkanolamine. Als Beispiele für Alkanolamine seien genannt beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methylethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N,N-Diisopropylethanolamin, N-Aminoethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, gemischte Isopropanolamine und Gemische davon. Als Beispiele für Polyethyleniminpolymere seien die Dow PEI-Reihen von Polyethyleniminpolymeren genannt, wie sie auf Seite 2 und 3 von Dow Chemical Company Technical Bulletin Nr. 192-328-74 beschrieben werden. Die Herstellung von Polyethyleniminpolymeren wird in der US-PS 2 182 306 beschrieben.

Als Beispiele für Gase, die sich für die erfindungsgemäßen Mittel eignen, kann jedes geeignete Gas oder Treibmittel verwendet werden, das in der Lage ist, in dem flüssigen Mittel gelöst zu werden, wozu beispielsweise Kohlendioxid gehört und die verschiedenen halogenierten Kohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorfluorkohlenwasserstoffe wie Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlorfluormethan, Methylenchlorid und 2-Chlorpropan.

Die Zugabe eines Gases wie Kohlendioxid in Kombination mit einem schaubildenden Tensid in der Formulierung schafft ein Säureneutralisationsmittel, das beim Kontakt mit dem verschütteten sauren Material schäumt. Die sich dabei bildende Schaumdecke unterdrückt die Freisetzung von toxischem und reizendem flüchtigen Rauch und kann die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Neutralisations-

Neutralisationsgemischs verringert außerdem Fremdverunreinigung des Verschüttbereichs durch Vermeidung von Staubproblemen, wie sie bei festen Neutralisationsgemischen auftreten, bei der Anwendung auf das verschüttete Gut. Flüssige Abfallsschlammungen sind außerdem viel leichter zu beseitigen und sind im allgemeinen verträglicher mit den vorhandenen Einrichtungen zur Behandlung von flüssigem Abfall.

Erfindungsgemäß geeignete pH-Farbindikatoren sind alle geeigneten Indikatorfarben, die einen Farbumschlag im pH-Bereich von etwa 4,0 bis 10,0 zeigen. Besonders bevorzugt ist ein fester pH-Indikator, der einen wahrnehmbaren Farbumschlag im pH-Bereich von 5,0 bis 7,0 zeigt. Besonders bevorzugt als pH-Indikator ist Bromthymolblau, der einen solchen Farbumschlag im pH-Bereich von 6,0 bis 7,6 zeigt. Als Beispiele für andere erfindungsgemäß geeignete pH-Indikatoren seien genannt Alizarin, Nitrazingelb, Bromthymolblau, Rosalsäure (rosalic acid), Neutralrot oder Phenolrot und deren wasserlösliche Salze.

Als Beispiele für geeignete Tenside, die unter sauren und neutralen Bedingungen Schaum bilden, seien genannt beispielsweise ethoxylierte und sulfatierte Laurylalkohole, Natriumdioctylsulfosuccinat, Kaliumperfluorethylsulfonate, das Ammoniumsalz von ethoxyliertem und sulfatiertem Laurylalkohol, Ethylenoxidaddukte von Isooctyl- oder Nonylphenol sowie verschiedene Fettalkohole oder lineare Alkylsulfonate, die von geradkettigen Alkylbenzolen stammen. Andere geeignete schaubildende Tenside sind dem Fachmann bekannt.

Gegebenenfalls können den erfindungsgemäßen Mitteln verschiedene geeignete Färbemittel zugesetzt werden, um ein ausgeprägteres sichtbares Mittel zur Feststellung des Indikatorfarbumschlags beim Neutralisieren des verschütteten Gutes zu schaffen. Als geeignete Färbemittel seien beispielsweise genannt Titanoxidpigment und Farbstoffe wie Hansagelb Nr. WD-2412 oder organisches Blaußgelb Nr. WD-2401.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind im wesentlichen frei von schädlichen Metall- oder Metallionenverunreinigungen. D.h. die Mittel enthalten im allgemeinen weniger als etwa 0,08 %, besonders weniger als 0,03 bis 0,08 % und am meisten bevorzugt weniger als etwa 0,03 % Metall oder Metallionen.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man die organische Aminkomponente mit Wasser, falls man solches verwendet, verdünnt und dann das lösliche Gas in die Lösung unter Mischen in irgendeiner geeigneten Mischkammer einführt. Danach werden der Indikatorfarbstoff, das Tensid und gegebenenfalls Farbstoffe zugesetzt und solange vermischt, bis ein homogenes Produkt erhalten worden ist.

Als ein Beispiel für ein typisches erfindungsgemäßes Neutralisationsmittel sei beispielsweise das nachstehende Gemisch genannt.

Formulierung I

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
Polyethyleniminpolymer (Dow PEI-6)	55,30
Natriumsalz eines ethoxylierten und sulfatierten Laurylalkohols (Conco Sulfat 219)	0,20
Kohlendioxid	4,68
Bromthymolblau, Na ⁺	0,02
Wasser	<u>39,80</u>
	100,00

Ein anderes typisches erfindungsgemäßes Mittel, das gegebenenfalls ein Färbemittel enthält, ist die vorstehende Formulierung I mit der Zugabe der nachstehend genannten Färbemittel bis zu folgenden Prozentanteilen:

<u>% (bis zu)</u>	
1,0	Titandioxid
0,5	Hansagelb Nr. WD-2412
0,5	organisches Blaußgelb Nr. WD-2401

Andere typische erfindungsgemäße Formulierungen sind wie folgt:

Formulierung II

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
Diethanolamin	89,29
Wasser	10,50
Bromthymolblau, Na ⁺	0,01
Natriumsalz eines ethoxylierten und sulfatierten Laurylalkohols (Conco Sulfat 219)	<u>0,20</u>
	100,00

Formulierung III

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
Diethanolamin	94,29
Kohlendioxid	5,50
Bromthymolblau, Na ⁺	0,01
Natriumsalz eines ethoxylierten und sulfatierten Laurylalkohols	0,20
	<u>100,00</u>

Formulierung IV

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
Diethanolamin	99,79
Bromthymolblau, Na ⁺	0,01
Natriumsalz eines ethoxylierten und sulfatierten Laurylalkohols	0,20
	<u>100,00</u>

Als Beispiele für verschüttete Säuren, die mit dem erfindungsgemäßen Mittel unschädlich gemacht und beseitigt werden können, seien Mineralsäuren genannt, wie Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und gemischte Mineralsäuren sowie verschüttete organische Säuren.

Nach dem Verschütten einer Säure kann das erfindungsgemäße Mittel zum Unschädlichmachen und Beseitigen von im wesentlichen der gesamten verschütteten Säure verwendet werden durch Aufbringen des Mittels auf die Oberfläche des verschütteten Gutes, vorzugsweise um den

einer säurebeständigen Bürste kann das Mittel einwärts in die verschüttete Säure gemischt werden. Die Gasentwicklung beginnt und zeigt an, daß die Neutralisation der verschütteten Säure vonstatten geht. Die Beobachtung des Farbumschlags des Indikators in der Schlämme zeigt an, wenn die Schlämme einen im wesentlichen ungefährlichen pH-Wert für die weitere Handhabung erreicht hat. Im Falle eines Mittels, das Bromthymolblau als festen pH-Indikator enthält, zeigt ein Umschlag von rosa/gelb zu blau solch einen ungefährlichen Zustand an. Nachdem die Schlämme durch und durch eine beständige blaue Farbe erreicht hat, kann sie leicht von der Oberfläche mit der Verschüttung aufgenommen werden unter Verwendung irgend eines geeigneten Flüssigvakuumms oder eines Mops und in einen geeigneten Abfallbehälter getan werden oder durch Absorbieren der Flüssigkeit in ein inertes Absorptionsmittel und Beseitigung desselben gemäß den entsprechenden Abfallbeseitigungsbestimmungen.

Aus vorstehendem ist ersichtlich, daß ein Mittel und ein Verfahren geschaffen wurden, mit dem schnell und leicht die Gefahr von Personen beseitigt wird, die unter Bedingungen arbeiten, wo leicht Mineralsäuren verschüttet werden können, insbesondere unter Bedingungen, wo gewisse schädliche Metall- oder Metallionenverunreinigungen zu vermeiden sind.

Für: J. T. Baker Chemical Company
Phillipsburg, N.J., V.St.A.

Dr. H. J. Wolff
Rechtsanwalt

909839/0724